

Pembuatan Biofuel dari Minyak Kelapa Sawit melalui Proses *Hydrocracking* dengan Katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃

Anindita Pramesti Putri Nugroho, Dwi Fitriyanto, dan Achmad Roesyadi
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail: aroesyadi@gmail.com

Abstrak—Keterbatasan bahan bakar fosil sebagai salah satu sumber energi yang tidak dapat diperbarui di Indonesia menjadikan wacana untuk menciptakan sumber energi alternatif dari bahan baku lain yang jumlahnya masih melimpah dan dapat diperbarui. Salah satu sumber energi alternatif tersebut adalah bahan bakar nabati. Biofuel atau bahan bakar nabati sering disebut energi hijau karena asal-usul dan emisinya bersifat ramah lingkungan dan tidak menyebabkan peningkatan pemanasan global secara signifikan. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan biofuel melalui proses *hydrocracking* minyak kelapa sawit dengan katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃, mempelajari pengaruh komposisi katalis, waktu, dan suhu terhadap yield biofuel serta mempelajari kondisi operasi terbaik pembuatan biofuel. Penelitian dilakukan dalam tiga tahap yaitu sintesis katalis, karakterisasi katalis, dan proses *hydrocracking*. Penentuan katalis terbaik melalui proses *hydrocracking* pada suhu 330°C waktu 60 menit untuk % loading Ni 1%, 5%, 10%, 15%, dan 20% diperoleh katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15% yang menghasilkan yield gasoline tertinggi yaitu 44,819%. Katalis terbaik dikarakterisasi dengan Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) dan titrimetri menghasilkan rasio Ni/Mg sebesar 13,5/4,71. Luas permukaan katalis terbaik berdasarkan analisis Brunauer Emmet Teller (BET) yaitu 77.746 m²/g. Katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15% yang menghasilkan yield gasoline tertinggi digunakan untuk proses *hydrocracking* dengan variasi waktu dan temperatur. Hasil yang diperoleh untuk katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15% yield terbaik fraksi gasoline 46,333% pada suhu 360°C waktu 120 menit, yield terbaik kerosene 39,177% pada suhu 300°C waktu 120 menit, dan yield terbaik solar 63,213% pada suhu 300°C waktu 30 menit.

Kata Kunci— biofuel, *hydrocracking*, katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃

I. PENDAHULUAN

Saat ini kebutuhan bahan bakar bagi penduduk di seluruh dunia semakin meningkat, sementara cadangan bahan bakar fosil semakin menipis. Oleh karena itu, hampir semua negara sudah mulai melakukan uji coba dan pencarian alternatif bahan bakar yang terbarukan sebagai pengganti atau substitusi bahan bakar fosil. Dalam upaya pencarian, pengembangan, dan penggalian sumber energi alternatif harus mempertimbangkan faktor utama yaitu energi, ekonomi, dan ekologi. Dengan kata lain, sistem yang dikembangkan harus dapat memproduksi energi dalam jumlah yang besar dengan biaya yang rendah serta mempunyai dampak minimal terhadap lingkungan.

Salah satu alternatif yang mungkin memenuhi kriteria tersebut adalah pemanfaatan minyak nabati sebagai bahan bakar hayati (biofuel). Secara umum minyak nabati dapat terurai secara biologis dan lebih sempurna (lebih dari 90% dalam waktu 21 hari) daripada bahan bakar minyak bumi (sekitar 20% dalam waktu 21 hari). Di samping itu, pemanfaatan minyak nabati sebagai bahan bakar diharapkan dapat memberikan nilai ekonomi di bidang pertanian. Salah satu minyak nabati yang mempunyai potensi untuk dijadikan sebagai bahan bakar alternatif adalah minyak kelapa sawit.

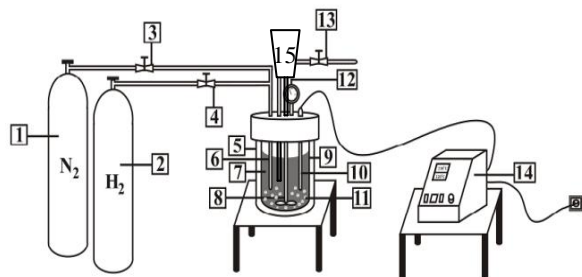
Pemilihan minyak kelapa sawit sebagai sumber energi alternatif sangat tepat dilakukan di Indonesia karena Indonesia merupakan negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar kedua di dunia setelah negeri Jiran Malaysia. Tahun 2010 diproyeksikan produksi minyak sawit Indonesia mencapai 12 juta ton/tahun, selain itu pembuatan bahan bakar dari minyak sawit lebih ramah lingkungan karena bebas dari nitrogen dan sulfur. Minyak sawit memiliki rantai hidrokarbon panjang yang memungkinkan dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar nabati (biofuel). Komposisi asam lemak dalam minyak sawit yang paling tinggi adalah asam oleat 55%. Kandungan asam oleat yang tinggi ini juga menjadi dasar pertimbangan untuk digunakan sebagai bahan baku dalam penelitian produksi biofuel dari minyak kelapa sawit.

Proses yang telah dilakukan untuk menghasilkan biofuel antara lain *thermal cracking* yang berlangsung pada suhu dan tekanan yang tinggi sehingga menyebabkan kebutuhan energi yang besar, sehingga saat ini dikembangkan proses perengkahan yang berkatalis. Proses tersebut dapat mengkonversi minyak nabati menjadi bahan bakar alternatif (biofuel). *Hydrocracking* adalah proses perengkahan berkatalis dengan mereaksikan minyak nabati dengan sejumlah gas hidrogen pada keadaan suhu dan tekanan tertentu. Produk dari metode *hydrocracking* akan dihasilkan biofuel berupa alkana cair rantai lurus dari C-15 sampai C-18. Proses *hydrocracking* ini mempunyai kelebihan dan kekurangan. Dari segi kelebihan, proses ini dapat memberikan konversi yang tinggi, yield ke arah middle distilat juga tinggi, kualitas alkana yang dihasilkan mempunyai bilangan setana yang tinggi [1]. Dari segi kelemahan, proses ini memerlukan energi yang cukup besar karena *hydrocracking* beroperasi pada suhu dan tekanan yang tinggi, sehingga memerlukan peralatan khusus, penentuan kondisi reaksi yang tepat (jenis katalis, preparasi katalis, suhu, tekanan dan waktu reaksi).

Berbagai macam katalis digunakan pada proses perengkahan karena dengan pemakaian katalis suatu reaksi dapat berjalan dengan waktu yang singkat, nilai konversi yang lebih besar. Katalis yang banyak diterapkan pada reaksi perengkahan adalah katalis heterogen. Katalis heterogen mempunyai kelebihan yaitu kemudahan dalam hal pemisahan dan dapat digunakan kembali. Jenis katalis konvensional yang sering digunakan untuk proses perengkahan adalah jenis katalis bimetal diantaranya adalah $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Namun, penggunaan katalis-katalis tersebut membutuhkan penambahan komponen sulfur seperti : H_2S , *dimethyl sulfide* untuk menjadikan katalis dalam bentuk aktifnya [2]. Penambahan komponen sulfur menyebabkan residu sulfur dalam produk, emisi gas H_2S dan beberapa masalah korosi, serta saat ini semakin berkembang mengenai kesadaran larangan penggunaan katalis konvensional tersulfidasi sehingga menjadi daya dorong untuk mengembangkan katalis bersih yang bebas dari sulfur. Nikel merupakan katalis yang sangat aktif digunakan untuk reaksi hidrogenasi minyak nabati. Maka, penelitian produksi biofuel dari minyak kelapa sawit ini akan dilakukan modifikasi dengan mamakai katalis padat $\text{Ni-Mg}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

II. METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu minyak kelapa sawit RBD, garam $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, garam MgCO_3 , gas nitrogen dan hidrogen diperoleh dari PT Samator. Sedangkan peralatan reaktor yang digunakan terbuat dari *stainless steel* bertekanan tinggi. Skema peralatan *hydrocracking* dapat dilihat pada Gambar 1.



Keterangan gambar:

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1. Tabung gas N_2 | 9. Reaktor |
| 2. Tabung gas H_2 | 10. Thermocouple |
| 3. Valve tube gas N_2 | 11. Katalis |
| 4. Valve tube gas H_2 | 12. Indikator tekanan reaktor |
| 5. Heater | 13. Gas outlet valve |
| 6. Tube reaktor gas N_2/H_2 | 14. Panel kontrol heater-reaktor |
| 7. Minyak kelapa sawit | 15. Motor pengaduk |
| 8. Pengaduk | |

Gambar 1. Rangkaian peralatan proses *hydrocracking*

Selama reaksi berlangsung, tekanan dibuat tetap sebesar 10 atm dengan suhu reaksi divariabelkan 300°C , 330°C , dan 360°C . Jumlah katalis yang dimasukkan ke dalam reaksi dibuat tetap 5% dari massa minyak.

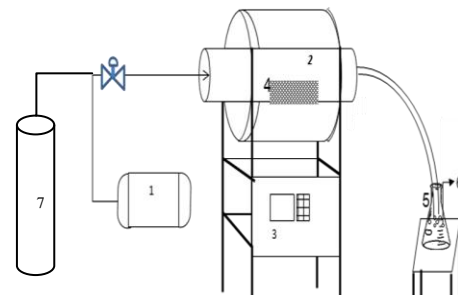
Katalis dianalisa dengan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) dan titrimetri untuk menentukan kadar logam Ni dan Mg, *Brunauer Emmet Teller* (BET) untuk menentukan luas

permukaan katalis, dan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui jenis dan struktur katalis. Sedangkan produk dianalisa dengan *Gas Chromatography* (GC) dan *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS).

Prosedur Penelitian

Preparasi Katalis

Preparasi katalis menggunakan metode impregnasi dengan cara mencampurkan larutan prekursor logam katalis $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam larutan garam logam katalis MgCO_3 , kemudian menambahkan campuran larutan garam tersebut sedikit demi sedikit ke dalam bahan penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehingga diperoleh campuran yang homogen. Setelah seluruh larutan senyawa logam prekursor logam katalis ditambahkan ke dalam bahan penyangga, dilakukan pengadukan lanjut pada suhu kamar selama 3 jam. Kemudian keseluruhan campuran diaduk dan dipanaskan pada suhu 70°C hingga menjadi pasta. Sampel dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 12 jam, dihaluskan, dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam. Hasil kalsinasi direduksi menggunakan aliran gas H_2 pada suhu 400°C selama 3 jam. Jumlah nikel yang diimbangkan pada katalis berkisar 0,5 s.d 50 % berat dan disarankan antara 1 s.d 10 % berat dari berat total katalis [3]. Gamma-alumina banyak digunakan sebagai katalis dan pendukung katalis, karena selain memiliki luas permukaan yang besar ($150\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$) juga memiliki sisi aktif yang bersifat asam dan basa [4].



Keterangan :

- | |
|--|
| 1. Kompresor |
| 2. Furnace |
| 3. Panel kontrol furnace |
| 4. Tempat untuk katalis (<i>crucible boat</i>) |
| 5. Erlenmeyer |
| 6. Gelembung gas |
| 7. Tabung gas H_2 |

Gambar 2. Rangkaian peralatan kalsinasi dan reduksi katalis

Uji Efektivitas Katalis

Uji efektivitas katalis dilakukan pada kondisi operasi yang sama untuk variasi % loading Ni di dalam reaktor bertekanan yang diisi minyak kelapa sawit dan katalis $\text{Ni-Mg}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan mengalirkan gas N_2 . Reaktor dipanaskan hingga mencapai suhu 330°C , kemudian mengalirkan gas H_2 ke dalam reaktor hingga tekanan 5 bar. Reaksi *hydrocracking* dilakukan selama 60 menit. Produk hasil *hydrocracking* selanjutnya disaring menggunakan kertas saring.

Proses Hydrocracking

Proses *hydrocracking* dilakukan dalam sebuah reaktor bertekanan yang diisi minyak kelapa sawit dan katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15% wt Ni dengan mengalirkan gas N₂. Reaktor dipanaskan hingga mencapai variabel suhu yang diinginkan kemudian mengalirkan gas H₂ ke dalam reactor hingga tekanan 5 bar. Reaksi *hydrocracking* dilakukan selama variabel waktu yang diinginkan dan dilakukan sampling. Proses *hydrocracking* berlangsung pada range suhu 270-450°C dan tekanan mulai 25-80 bar [5].

III. HASIL DAN DISKUSI

Analisa Bahan Baku

Bahan baku minyak kelapa sawit dianalisa menggunakan *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS) menunjukkan bahwa terdapat enam jenis kandungan asam lemak yaitu asam laurat yang ditunjukkan pada *retention time* 2,666 menit sebesar 0,262%, asam miristat pada *retention time* 3,484 menit sebesar 1,012%, asam palmitat pada *retention time* 5,000 menit sebesar 38,201%, asam stearat pada *retention time* 7,612 menit sebesar 3,637%, asam oleat pada *retention time* 8,182 menit sebesar 45,962%, dan asam linoleat pada *retention time* 9,088 menit sebesar 10,926%.

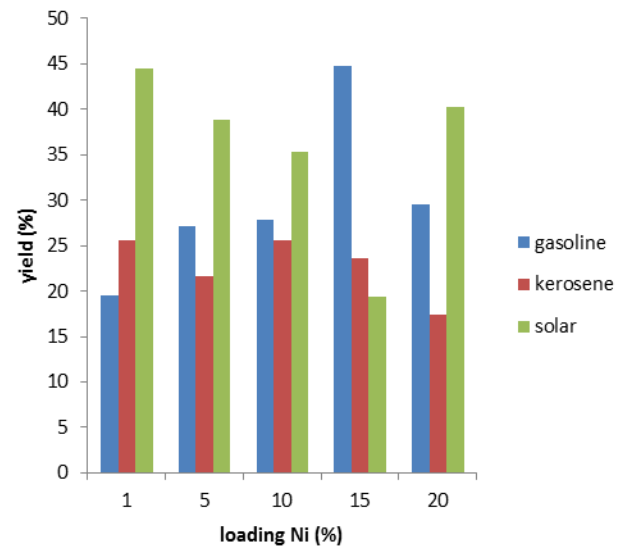
Hasil tersebut sesuai dengan literatur yang menyebutkan ada enam macam asam lemak yang banyak terkandung di dalam minyak kelapa sawit. Komposisi masing-masing asam lemak tersebut yaitu asam laurat sebesar 0-1%, asam miristat sebesar 1,1-2,5%, asam palmitat sebesar 40-46%, asam stearat sebesar 3,6-4,7%, asam oleat sebesar 30-45%, dan asam linoleat sebesar 7-11% [6].

Uji Efektivitas Katalis pada Proses Hydrocracking

Hasil uji efektivitas katalis dianalisa menggunakan *Gas Chromatography* (GC) dilakukan untuk mencari kesesuaian rentang *peak* produk biofuel yang dihasilkan dengan *gasoline*, *kerosene*, dan solar komersial dari PT Pertamina. *Retention time* untuk *gasoline* berada antara 0 - 20 menit, *retention time* untuk *kerosene* berada antara 20 - 35 menit, dan *retention time* untuk solar berada di atas 35 menit.

Rentang waktu keluarnya *peak* dipengaruhi oleh berat molekul senyawa yang terdapat di dalamnya. Semakin besar berat molekul sampel maka waktu retensi (waktu keluarnya *peak*, RT) akan semakin besar pula [7].

Pengaruh % loading Ni terhadap yield *gasoline*, *kerosene*, dan solar dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh % loading Ni terhadap yield *gasoline*, *kerosene*, dan solar

Adapun definisi yield produk biofuel :

$$\text{Yield gasoline} = \frac{\% \text{kadar gasoline} \times \text{berat total produk}}{\text{berat umpan}} \times 100\%$$

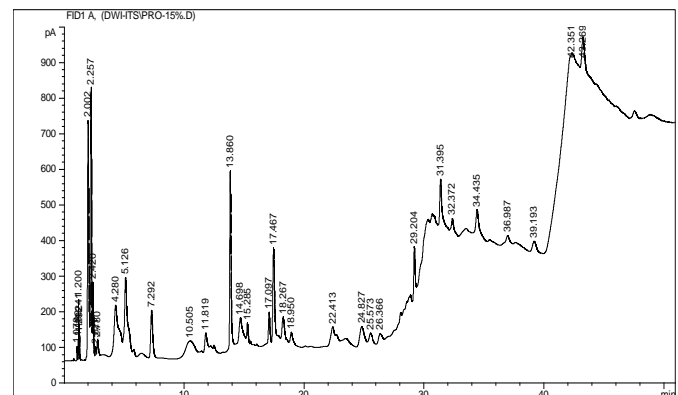
Dimana :

% G = Kadar *gasoline* dalam produk cair hasil analisa GC

P = Berat total produk cair (gram)

M = Berat umpan (gram)

Katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15 % loading Ni dipilih sebagai katalis terbaik karena memiliki yield *gasoline* tertinggi sebesar 44,819 % dan menghasilkan konversi sebesar 68,719 %. Hasil analisa GC produk biofuel dengan katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15 % loading Ni ditunjukkan oleh Gambar 3.

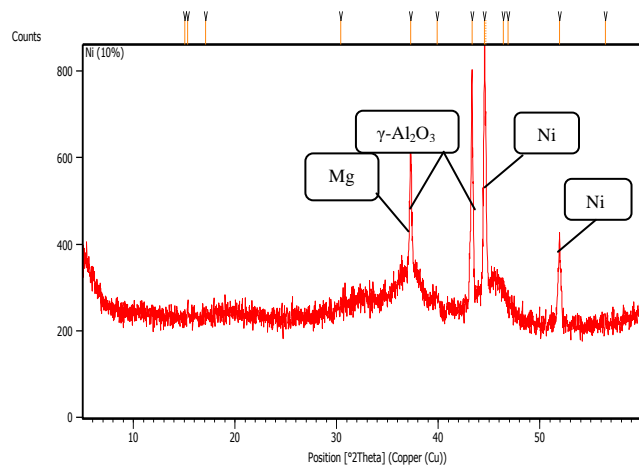


Gambar 3. Hasil analisa GC produk biofuel dengan katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15 % loading Ni

Karakterisasi Katalis

Karakterisasi dari katalis menggunakan beberapa teknik. *Absorption Atomic Spectroscopy* (AAS) dan titrimetri digunakan untuk menganalisa kadar Ni dan Mg. *Brunauer Emmet Teller* (BET) digunakan untuk mengukur luas

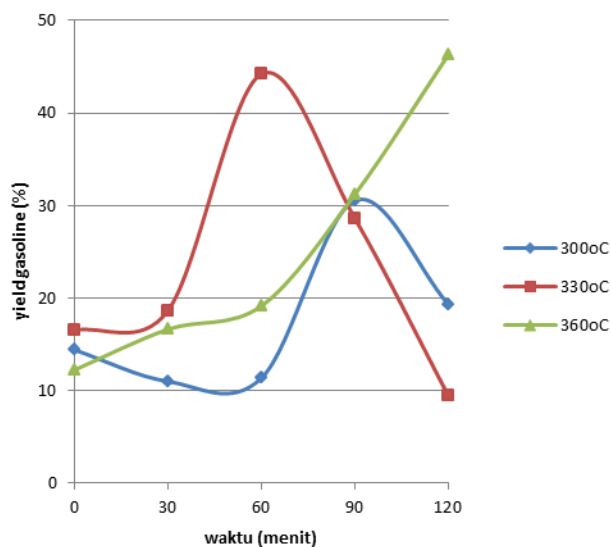
permukaan katalis sedangkan *X-Ray Diffraction* (XRD) digunakan untuk mengetahui jenis dan struktur katalis.



Gambar 4. Hasil karakterisasi katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15 % loading Ni

Hasil analisa XRD pada Gambar 4 adalah pola difraktogram katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ yang menunjukkan bahwa struktur katalis berbentuk kristal pada sudut 2θ aktif. *Peak* logam Ni muncul pada 44° dan 51° . *Peak* logam Mg terdapat pada 37° dan 46° . *Peak* senyawa Al₂O₃ muncul pada 37° , 43° , dan 46° . Hasil analisa tersebut kemudian dibandingkan dengan *peak* standar sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis mengandung logam Ni, Mg, dan Al₂O₃. Sedangkan hasil analisa BET menghasilkan luas permukaan katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ 15% sebesar 77,746 m²/g. Hasil analisa AAS dan titrimetri diperoleh kadar Ni 13,5% dan Mg 4,71%.

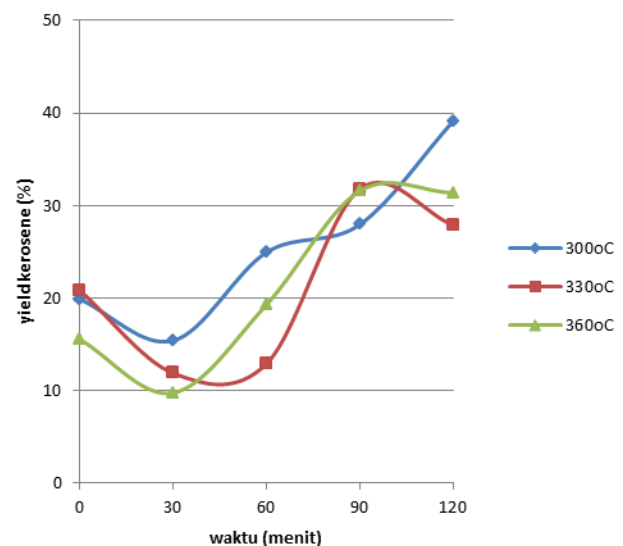
Pembuatan Biofuel pada Variabel Suhu dan Waktu



Gambar 5. Pengaruh waktu reaksi terhadap yield *gasoline* pada suhu 300°C, 330°C, dan 360°C

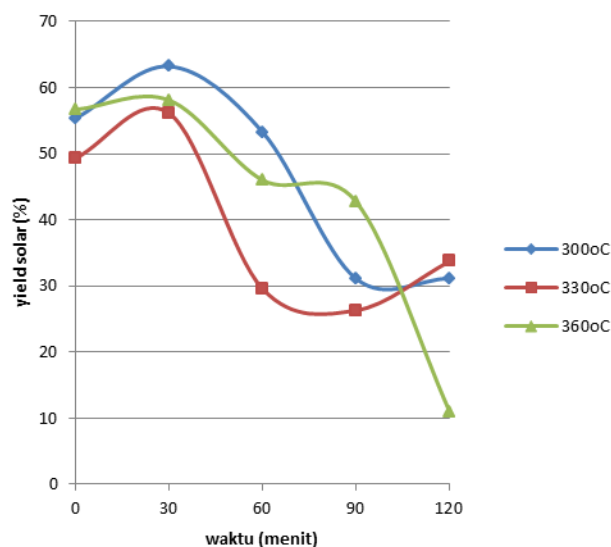
Pada Gambar 5 menunjukkan bahwa yield *gasoline* terbaik pada suhu 360°C saat 120 menit sebesar 46,333%.

Pada suhu 360°C terlihat bahwa waktu reaksi mempengaruhi pembentukan fraksi *gasoline*, yaitu semakin lama waktu reaksi, maka yield *gasoline* semakin bertambah meskipun tidak terlalu signifikan. Hal ini disebabkan oleh aktivitas katalis pada suhu ini mampu merengkah rantai karbon asam palmitat (C₁₆H₃₂O₂) dan asam oleat (C₁₈H₃₄O₂) menjadi rantai hidrokarbon parafin dengan melepaskan gas CO₂ dan CO sehingga menjadi senyawa C₁₇H₃₆ (heptadekana). Penyangga (*support*) katalis γ -Al₂O₃ yang memiliki keasaman Bronsted dan Lewis diharapkan mampu merengkah minyak kelapa sawit menjadi bensin. Inti asam Bronsted berperan untuk merengkah ikatan rangkap (asam oleat), sedangkan inti asam Lewis berperan untuk merengkah ikatan tunggal (asam palmitat) pada struktur trigliserida minyak kelapa sawit. Untuk meningkatkan fraksi *gasoline* dapat dilakukan dengan cara memecah hidrokarbon rantai panjang menjadi fraksi C₅–C₉ dengan perengkahan termal pada suhu yang lebih tinggi (500°C). Namun, produk hasil perengkahan termal ini kurang stabil bila disimpan dalam waktu yang lama. Oleh sebab itu, dari penelitian ini diperoleh kondisi operasi untuk mencapai yield *gasoline* optimum pada pembuatan biofuel melalui proses *hydrocracking*.



Gambar 6. Pengaruh waktu reaksi terhadap yield *kerosene* pada suhu 300°C, 330°C, dan 360°C

Pada Gambar 6 menunjukkan bahwa yield *kerosene* terbaik pada suhu 300°C saat 120 menit sebesar 39,177%. Pengaruh waktu reaksi terhadap yield *kerosene* pada suhu 300°C yaitu semakin lama waktu reaksi maka yield kerosene juga semakin bertambah. Namun, pada suhu 330°C dan 360°C keduanya cenderung memiliki kemiripan yaitu mengalami penurunan pada awal waktu reaksi kemudian meningkat pada waktu 90 menit dan mengalami penurunan lagi. Pada suhu 300°C waktu 120 menit, katalis mampu merengkah lebih lanjut rantai hidrokarbon solar menjadi rantai yang lebih pendek yaitu C₁₂ - C₂₀, sedangkan pada gambar IV.11 pada suhu 300°C waktu 30 menit fraksi yang masih banyak terbentuk adalah solar. Hal ini menunjukkan bahwa waktu reaksi juga mempengaruhi kinerja katalis dalam merengkah rantai hidrokarbon.



Gambar 7. Pengaruh waktu reaksi terhadap yield solar pada suhu 300°C, 330 °C, dan 360 °C

Pada Gambar 7 menunjukkan bahwa yield solar tertinggi pada suhu 300°C saat 30 menit sebesar 63,213%. Hal ini disebabkan oleh kemampuan katalis dalam merengkah rantai hidrokarbon pada suhu 300°C belum maksimal sehingga masih terbentuk rantai C_{21} - C_{30} dan masih banyak mengandung minyak sisa yang belum terkonversi. Sebaliknya, semakin tinggi suhu akan menyebabkan katalis mampu merengkah rantai hidrokarbon yang lebih pendek. Pengaruh suhu terhadap proses *hydrocracking* tersebut dapat dilihat ketika suhu 360°C yield solar cenderung menurun dengan bertambahnya waktu reaksi.

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa katalis Ni-Mg/ γ - Al_2O_3 dapat digunakan sebagai katalis dalam proses pembuatan biofuel dari minyak kelapa sawit melalui proses *hydrocracking*. Pemilihan katalis yang digunakan untuk proses *hydrocracking* variable suhu dan waktu berubah berdasarkan produk biofuel yang memiliki nilai jual paling tinggi yaitu *gasoline*. Pengaruh komposisi katalis terhadap yield biofuel menunjukkan bahwa komposisi 15 %wt Ni memberikan yield *gasoline* tertinggi yaitu sebesar 44,819%. Yield terbaik *gasoline* sebesar 46,333% pada proses *hydrocracking* dihasilkan pada suhu 360 °C dan waktu 120 menit. Yield terbaik *kerosene* sebesar 39,177% pada proses *hydrocracking* dihasilkan pada suhu 300 °C dan waktu 120 menit. Yield terbaik solar sebesar 63,213% pada proses *hydrocracking* dihasilkan pada suhu 300 °C dan waktu 30 menit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis A.P.P.N dan D.F mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Teknik Reaksi Kimia Jurusan Teknik Kimia-FTI ITS.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Chheda, J.N., Huber, G.W., dan Dumesic, J.A. (2007). "Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals", *Angewandte Chemie International Edition*, 46, hal. 7164–83.
- [2] Sharma, B.K., Adhvaryu, A., Liu, Z., dan Ervan, S.Z. (2006). "Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications", *J.M., Oil Chem, Soc.*, 2(83), hal. 129-136.
- [3] Sunarno, dkk. (2011). "Catalytic Slurry Cracking Cangkang Sawit menjadi Crude Bio-Fuel Dengan Katalis Ni/ZSM-5 dan NiMo/ZSM-5", *Penelitian Hibah Bersaing*, Universitas Riau.
- [4] Wibowo W. (2007). *Reaksi Konversi Katalis 2*. Medan: USU Press
- [5] Simacek, P., Kubicka, D., Sebor, G., Pospisil, M. (2009). "Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel", *Fuel*, 88, hal. 456-460.
- [6] Ketaren, S. (1986). "*Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*". Universitas Indonesia, Jakarta, hal. 17-260.
- [7] Wijanarko, dkk. (2006). "Produksi Biogasoline dari Minyak Sawit melalui Reaksi Perengkahan Katalitik dengan Katalis γ - Alumina", *Makara, Teknologi*, 10(2), hal. 51-60.